

522, 4/12

(12) NACH DEM VERT... ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

26 JAN 2005

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
12. Februar 2004 (12.02.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2004/013200 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08G 18/10, 18/48

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/008083

(22) Internationales Anmeldedatum:  
23. Juli 2003 (23.07.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
02016755.7 26. Juli 2002 (26.07.2002) EP

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): SIKA TECHNOLOGY AG [CH/CH]; Zugerstrasse 50, CH-6340 Baar (CH).

Veröffentlicht:  
— mit internationalem Recherchenbericht

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BURCKHARDT, Urs [CH/CH]; Allenmoosstrasse 66, CH-8057 Zürich (CH).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: POLYURETHANE COMPOSITIONS CONTAINING POLYALDIMINE

(54) Bezeichnung: POLYALDIMIN ENTHALTENDE POLYURETHANZUSAMMENSETZUNG

(57) Abstract: The invention relates to compositions containing at least one polyurethane prepolymer A which has isocyanate end groups and is produced from at least one polyisocyanate and at least one polyol, and at least one polyaldimine B which can be obtained from at least one polyamine C having aliphatic primary amino groups and at least one aldehyde D. The invention also relates to the production of said compositions, and to the production of the polyaldimine. Disclosed is also the use of said compositions as an adhesive, a sealant, a coating or a lining. The invention further relates to methods for gluing, sealing or coating, and to articles having a surface which has been at least partially brought into contact with one such composition. Said compositions have a significant advantage in that they are odourless before during and after the hardening thereof.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Zusammensetzungen umfassend mindestens ein Polyurethanprepolymer A mit Isocyanatendgruppen, welches aus mindestens einem Polyisocyanat und mindestens einem Polyol hergestellt wird, und mindestens ein Polyaldimin B, welches erhältlich ist aus mindestens einem Polyamin C mit aliphatischen primären Aminogruppen und mindestens einem Aldehyd D. Weiterhin offenbart ist die Herstellung dieser Zusammensetzungen, sowie die Herstellung des Polyaldimins. Zusätzlich wird die Verwendung dieser Zusammensetzungen als Klebstoff, Dichtstoff, Beschichtung oder Belag beschrieben. Des weiteren zur Verfügung gestellt werden Verfahren zum Verkleben, Abdichten oder Beschichten. Schliesslich werden Artikel beschrieben, deren Oberfläche zumindest partiell mit einer solchen Zusammensetzung kontaktiert worden ist. Wesentlicher Vorteil dieser Zusammensetzungen ist der fehlende Geruch der Zusammensetzungen vor, während und nach ihrer Aushärtung.

BEST AVAILABLE COPY

WO 2004/013200 A1

5

## POLYALDIMIN ENTHALTENDE POLYURETHANZUSAMMENSETZUNG

### Technisches Gebiet und Stand der Technik

Die Erfindung betrifft Polyurethanzusammensetzungen, umfassend  
10 mindestens ein Polyurethanprepolymer und mindestens ein Polyaldimin, die  
ohne störenden Geruch aushärten. Das hierfür eingesetzte Polyaldimin ist  
erhältlich aus einem Polyamin mit aliphatischen primären Aminogruppen (im  
weiteren Text vielfach auch als „aliphatisches Polyamin“ bezeichnet) und  
einem speziellen Aldehyd.

15 Polyurethane werden eingesetzt unter anderem als einkomponentige,  
feuchtigkeitshärtende, elastische Dichtstoffe, Klebstoffe und Beschichtungen.  
Üblicherweise enthalten sie ein isocyanatgruppenhaltiges Polyurethanpre-  
polymer, hergestellt aus Polyolen und Polyisocyanaten, das anschliessend mit  
weiteren Komponenten vermennt und bis zum Gebrauch unter Ausschluss von  
20 Feuchtigkeit aufbewahrt wird. Diese an sich bekannten Systeme weisen den  
Nachteil auf, dass das bei der Reaktion der Isocyanatgruppen mit Wasser  
entstehende CO<sub>2</sub>-Gas zu Blasen im ausgehärteten Produkt führen kann.

Polyaldimine sind in der Polyurethanchemie als Härter bekannte  
Verbindungen, beschrieben beispielsweise bei US 3,420,800 und  
25 US 3,567,692. Als Polyaldimine werden Moleküle bezeichnet, welche zwei  
oder mehr Aldimingruppen  $R-CH=N-R'$  aufweisen. Aus isocyanatgruppen-  
haltigen Polyurethanprepolymeren und Polyaldiminen lassen sich einkom-  
ponentige Produkte mit guten mechanischen Gebrauchseigenschaften  
formulieren, die ausreichend lagerstabil sind und bei Kontakt mit Wasser oder  
30 Feuchtigkeit aus der Luft rasch aushärten. Dabei hydrolysieren die  
Polyaldimine mit Wasser zu den entsprechenden Aldehyden und Polyaminen,  
worauf letztere mit den Isocyanatgruppen des Polyurethanprepolymers

reagieren und dieses ohne die Freisetzung von CO<sub>2</sub> und somit ohne die Bildung von Blasen aushärten.

Polyaldimine aliphatischer Polyamine und ihre Anwendung als Härter für Polyurethane sind bestens bekannt. Sie werden beispielsweise beschrieben  
5 in US 3,932,357.

Üblicherweise werden Polyaldimine von relativ flüchtigen Aldehyden verwendet, die bekanntlich einen besonders intensiven Geruch aufweisen. Bei ihrer Anwendungen ist deshalb eine gute Lüftung oder ein Atemschutz erforderlich, insbesondere wenn zusätzlich organische Lösemittel eingesetzt  
10 werden. Für Anwendungen, in welchen mit vorwiegend lösemittelfreien und hochviskosen Produkten in dicken Schichten gearbeitet wird, wie das beispielsweise bei elastischen Abdichtungen und Verklebungen der Fall ist, ist der Geruch des bei der Hydrolyse der Polyaldimine freigesetzten Aldehyds speziell störend, da er über einen längeren Zeitraum bestehen bleibt. Dies  
15 ergibt sich daraus, dass einerseits die vollständige Aushärtung einer in dicker Schicht applizierten feuchtigkeitshärtenden Polyurethanzusammensetzung relativ lange dauert, weil die Diffusion des zur Härtung nötigen Wassers durch das bereits ausgehärtete Material hindurch nach innen zunehmend langsamer wird; und dass andererseits der bei der Härtungsreaktion freigesetzte Aldehyd  
20 immer langsamer durch die dicker werdenden Schichten des ausgehärteten Materials nach aussen diffundiert. Die durch das Entweichen des Aldehyds nach der Härtung des Produkts verursachte Geruchsbelastung wird für gewisse Anwendungen, wie beispielsweise im Aussenbereich von Gebäuden, zum Teil toleriert. Weil aber der intensive Aldehyd-Geruch zu Kopfschmerzen  
25 und Übelkeit führen kann, besteht auch in diesen Anwendungsbereichen zunehmend der Wunsch nach geruchsfreien Systemen. Dem Fachmann ist klar, dass der Begriff „geruchsfrei“ schwierig zu definieren ist. Er soll hier und im gesamten Dokument als „von menschlichen Individuen mit dem Geruchssinn nicht oder nur geringfügig wahrnehmbar (riechbar)“ zu verstehen  
30 sein.

In anderen, sogenannten geruchssensiblen Anwendungen hingegen werden solche Geruchsbelastungen grundsätzlich nicht toleriert. Besonders geruchssensibel sind Anwendungen in geschlossenen Räumen, wie

beispielsweise das Abdichten von Fugen im Innern von Gebäuden oder das Verkleben von Bauteilen im Innenraum von Fahrzeugen. Die Geruchsfreiheit ist hier eine unerlässliche Bedingung, und zwar auch während und kurz nach der Applikation eines Produkts. Bei Anwendungen im Innenraum von Fahrzeugen werden bezüglich flüchtigen Substanzen, die aus beispielsweise einem Klebstoff entweichen, generell strenge Massstäbe angelegt. So sind in der Automobilindustrie entsprechende Grenzwerte für die aus einem Klebstoff entweichenden flüchtigen Anteile, das sogenannte „Fogging“, festgelegt (Messmethode: siehe z.B. DIN 75201).

Es gab bisher verschiedene Versuche, den Geruch von Aldiminhaltigen Systemen zu reduzieren.

US 4,469,831 beschreibt eine feuchtigkeitshärtende, 2,2-Dimethyl-3-(isobutyroxy)-propanaldimine aliphatischer Polyamine enthaltende einkomponentige Polyurethanzusammensetzung. Diese Zusammensetzung weist eine gute Lagerstabilität, eine hohe Aushärtungsgeschwindigkeit und angeblich wenig Geruch auf. Der Einsatz der beschriebenen Polyaldimine verursacht jedoch einen lange anhaltenden, stechenden Geruch, welcher für geruchssensible Anwendungen nicht tolerierbar ist.

US 4,853,454 beschreibt unter anderem eine ähnliche feuchtigkeitshärtende, substituierte 2,2-Dimethylpropanaldimine aliphatischer Polyamine enthaltende einkomponentige Polyurethanzusammensetzung. Die bei der Hydrolyse der beschriebenen Polyaldimine freigesetzten Aldehyde sollen aufgrund ihres hohen Dampfdruckes zu angeblich sehr geruchsamen Zusammensetzungen führen. Beim Einsatz der beschriebenen Polyaldimine treten aber auch hier unangenehme, über lange Zeit wahrnehmbare Gerüche auf, was diese Substanzen für geruchssensible Anwendungen ungeeignet macht.

US 4,720,535 beschreibt feuchtigkeitshärtende, substituierte 2,2-Dimethylpropanaldimine aromatischer Polyamine enthaltende einkomponentige Polyurethanzusammensetzungen. Der Einsatz der beschriebenen Polyaldimine ist aufgrund der verwendeten aromatischen Polyamine ungeeignet. Einerseits sind aromatische Polyamine im allgemeinen deutlich toxischer als aliphatische, und andererseits sind Polyaldimine aromatischer

Polyamine als Härter deutlich weniger reaktiv als solche von aliphatischen Polyaminen, sowohl in Bezug auf die Hydrolyse der Aldimingruppen als meist auch in Bezug auf die Reaktion der Aminogruppen mit den Isocyanatgruppen des Polyurethanprepolymers. Zudem verursachen die meisten der  
5 beschriebenen Aldehyde ebenfalls einen deutlich wahrnehmbaren bis starken Geruch.

US 6,136,942 beschreibt eine einkomponentige, 3-Phenyloxybenzalimine aliphatischer Polyamine oder ähnliche Verbindungen enthaltende Polyurethanzusammensetzung, die geruchsarm aushärten soll. Der Geruch  
10 der beim Einsatz dieser Polyaldimine freigesetzten aromatischen Aldehyde ist jedoch deutlich wahrnehmbar und für geruchssensible Anwendungen ebenfalls nicht tolerierbar. Zudem kann sich die Anwesenheit von 3-Phenyloxybenzaldehyd und ähnlicher aromatischer Aldehyde störend auf die Lichtstabilität der ausgehärteten Polyurethanzusammensetzung auswirken.

15 Mit dem Stand der Technik ist es bisher nicht möglich, die Vorteile von feuchtigkeitshärtenden, Polyaldimine aliphatischer Polyamine enthaltenden einkomponentigen Polyurethanzusammensetzungen, wie keine Blasenbildung bei der Aushärtung, hohe Aushärtungsgeschwindigkeit und gute mechanische Eigenschaften nach der Aushärtung, für geruchssensible Anwendungen zu  
20 nutzen.

### Aufgabe und Lösung

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, feuchtigkeitshärtende einkomponentige Polyurethanzusammensetzungen bereitzustellen, die als  
25 Härter mindestens ein Polyaldimin aliphatischer Polyamine enthalten, ohne störenden Geruch aushärten und sich damit unter anderem für geruchssensible Anwendungen eignen, wie beispielsweise das Abdichten von Fugen im Innern von Gebäuden oder das Verkleben von Bauteilen im Innenraum von Fahrzeugen. Eine geeignete Zusammensetzung muss  
30 einerseits aus kommerziell zugänglichen Rohstoffen einfach herstellbar sein, eine ausreichende Lagerstabilität aufweisen und nach der Applikation schnell genug aushärten. Der bei der Hydrolyse des Polyaldimins freigesetzte Aldehyd

darf keinen störenden Geruch verursachen und keine nachteiligen Auswirkungen auf die ausgehärtete Polyurethanzusammensetzung haben.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass die vorher genannten Bedingungen bestens erfüllt werden mit einer Zusammensetzung umfassend  
5 mindestens ein Polyurethanprepolymer mit Isocyanatendgruppen und mindestens ein Polyaldimin, welches aus mindestens einem Polyamin mit aliphatischen primären Aminogruppen und mindestens einem Aldehyd gemäss der später spezifizierten Formel erhältlich ist.

Die Herstellung der für die Polyaldimine verwendeten Aldehyde geht  
10 aus von leicht zugänglichen, kostengünstigen Rohstoffen und gelingt überraschend einfach durch die Veresterung von schwerflüchtigen Carbonsäuren, beispielsweise langkettigen Fettsäuren, mit  $\beta$ -Hydroxyaldehyden, insbesondere 3-Hydroxypivalaldehyd. Die so erhaltenen Aldehyde sind bei Raumtemperatur je nach der verwendeten Carbonsäure fest oder  
15 flüssig. Sie können anschliessend mit Polyaminen direkt zu den entsprechenden Polyaldiminen umgesetzt werden. Die erforderlichen Reaktionsschritte lassen sich alle ohne die Verwendung von Lösemitteln durchführen, wodurch keine Lösemittel-Rückstände in die Zusammensetzung gelangen, wo sie einen störenden Geruch und Fogging verursachen könnten.  
20 Da die bei der Herstellung der Aldehyde eingesetzten Carbonsäuren selber geruchsarm sind, verursachen Spuren davon ebenfalls keinen störenden Geruch, was eine aufwändige Reinigung der Polyaldimine vor der Verwendung überflüssig macht.

Überraschend und für den Fachmann nicht naheliegend ist die  
25 Tatsache, dass solche Polyaldimine eine genügend hohe Reaktivität als Härter für Polyurethane aufweisen. Der Fachmann würde erwarten, dass sie aufgrund ihrer hydrophoben Struktur für das für die Hydrolyse der Aldimingruppen erforderliche Wasser schlecht zugänglich sind, und dass deren Hydrolyse deshalb nur langsam und unvollständig abläuft. Wider Erwarten reagieren die  
30 beschriebenen Polyaldimine bei Kontakt mit Feuchtigkeit in der Polyurethanzusammensetzung jedoch schnell und vollständig. Ihre Reaktivität ist vergleichbar mit jener von wesentlich weniger hydrophoben Polyaldiminen, wie sie beispielsweise in US 4,469,831 beschrieben sind.

Die erfindungsgemässen Polyurethanzusammensetzungen weisen eine hervorragende Lagerstabilität auf. Sie härten bei Kontakt mit Feuchtigkeit sehr schnell aus, ohne dass ein störender Geruch entsteht. Der freigesetzte Aldehyd verbleibt in der ausgehärteten Polyurethanzusammensetzung, wo er  
5 keine nachteiligen Auswirkungen auf deren Eigenschaften hat. Seine Hydrophobie führt im Gegenteil zu einem durchaus erwünschten Anstieg der Hydrolysestabilität der ausgehärteten Polyurethanzusammensetzung.

### Zusammenfassung der Erfindung

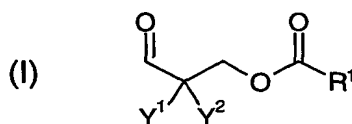
10 Die vorliegende Erfindung betrifft Zusammensetzungen umfassend mindestens ein Polyurethanprepolymer **A** mit Isocyanatendgruppen, welches aus mindestens einem Polyisocyanat und mindestens einem Polyol hergestellt wird, und mindestens ein Polyaldimin **B**, welches erhältlich ist aus mindestens einem Polyamin **C** mit aliphatischen primären Aminogruppen und mindestens  
15 einem Aldehyd **D**.

Weiterhin offenbart ist die Herstellung dieser Zusammensetzungen, sowie die Herstellung des Polyaldimins.

Zusätzlich wird die Verwendung dieser Zusammensetzungen als Klebstoff, Dichtstoff, Beschichtung oder Belag beschrieben. Des weiteren zur  
20 Verfügung gestellt werden Verfahren zum Verkleben, Abdichten oder Beschichten. Schliesslich werden Artikel beschrieben, deren Oberfläche zumindest partiell mit einer solchen Zusammensetzung kontaktiert worden ist.

### Ausführliche Beschreibung der Erfindung

25 Die vorliegende Erfindung betrifft Zusammensetzungen umfassend mindestens ein Polyurethanprepolymer **A** mit Isocyanatendgruppen, welches aus mindestens einem Polyisocyanat und mindestens einem Polyol hergestellt wird, und mindestens ein Polyaldimin **B**, welches erhältlich ist aus mindestens einem Polyamin **C** mit aliphatischen primären Aminogruppen und mindestens  
30 einem Aldehyd **D** mit der Formel (I):



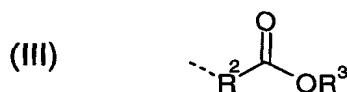
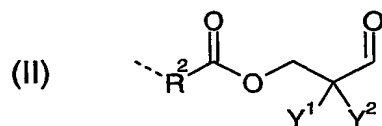
wobei  $Y^1$  und  $Y^2$  einerseits unabhängig voneinander eine Alkyl-, Aryl- oder Arylalkylgruppe darstellen, welche gegebenenfalls jeweils substituiert sein können, gegebenenfalls jeweils Heteroatome enthalten können und gegebenenfalls jeweils ungesättigte Anteile enthalten können. Bevorzugt sind

5  $Y^1 = Y^2 = \text{Methyl}$ .

Andererseits können  $Y^1$  und  $Y^2$  miteinander zu einem carbocyclischen oder heterocyclischen Ring verbunden sein, welcher eine Ringgrösse zwischen 5 und 8, bevorzugt 6, Atomen, und gegebenenfalls eine oder zwei einfach ungesättigte Bindungen aufweist.

10 Der Rest  $R^1$  steht entweder für eine lineare oder verzweigte Alkylkette mit 11 bis 30 C-Atomen, gegebenenfalls mit mindestens einem Heteroatom, insbesondere mit mindestens einem Ether-Sauerstoff, oder für eine einfach oder mehrfach ungesättigte lineare oder verzweigte Kohlenwasserstoffkette mit 11 bis 30 C-Atomen, oder für einen Rest der Formel (II) oder (III).

15



In den Formeln (II) und/oder (III) stehen  $R^2$  für eine lineare oder verzweigte oder cyclische Alkylenkette mit 2 bis 16 C-Atomen, gegebenenfalls mit mindestens einem Heteroatom, insbesondere mit mindestens einem Ether-Sauerstoff, oder für eine einfach oder mehrfach ungesättigte lineare oder verzweigte oder cyclische Kohlenwasserstoffkette mit 2 bis 16 C-Atomen, und  $R^3$  für eine lineare oder verzweigte Alkylkette mit 1 bis 8 C-Atomen.  $Y^1$  und  $Y^2$  weisen die bereits genannte Bedeutung auf, und die gestrichelten Linien in den Formeln bezeichnen die Verbindungsstellen.

25 Unter „Poly“ in „Polyaldimin“, „Polyol“, „Polyisocyanat“, „Polyamin“ werden Moleküle verstanden, die formal zwei oder mehr der jeweiligen funktionellen Gruppen enthalten.



Der Begriff „Polyamine mit aliphatischen primären Aminogruppen“ bezeichnet im vorliegenden Dokument stets Verbindungen, die formal zwei oder mehr  $\text{NH}_2$ -Gruppen enthalten, die an einen aliphatischen, cycloaliphatischen oder arylaliphatischen Rest gebunden sind. Sie unterscheiden sich damit von den aromatischen Aminen, in welchen die Aminogruppen direkt an einen aromatischen Rest gebunden sind, wie beispielsweise in Anilin oder 2-Aminopyridin.

Das Polyurethanprepolymer **A** wird aus mindestens einem Polyisocyanat und mindestens einem Polyol hergestellt. Diese Umsetzung kann dadurch erfolgen, dass das Polyol und das Polyisocyanat mit üblichen Verfahren, beispielsweise bei Temperaturen von 50 bis 100°C, gegebenenfalls unter Mitverwendung geeigneter Katalysatoren, zur Reaktion gebracht werden, wobei das Polyisocyanat so dosiert ist, dass dessen Isocyanatgruppen im Verhältnis zu den Hydroxylgruppen des Polyols im stöchiometrischen Überschuss vorhanden sind. Der Überschuss an Polyisocyanat wird so gewählt, dass im resultierenden Polyurethanprepolymer **A** nach der Umsetzung aller Hydroxylgruppen des Polyols ein Gehalt an freien Isocyanatgruppen von 0.1 bis 15 Gewichts-%, bevorzugt 0.5 bis 5 Gewichts-%, bezogen auf das gesamte Polyurethanprepolymer **A**, verbleibt. Gegebenenfalls kann das Polyurethanprepolymer **A** unter Mitverwendung von Lösemitteln oder Weichmachern hergestellt werden, wobei die verwendeten Lösemittel oder Weichmacher keine gegenüber Isocyanaten reaktive Gruppen enthalten.

Als Polyole für die Herstellung des Polyurethanprepolymers **A** können beispielsweise die folgenden handelsüblichen Polyole oder beliebige Mischungen davon eingesetzt werden:

-Polyoxyalkylenpolyole, auch Polyetherpolyole genannt, welche Polymerisationsprodukte von Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid, 1,2- oder 2,3-Butylenoxid, Tetrahydrofuran oder Mischungen davon sind, eventuell polymerisiert mit Hilfe eines Startermoleküls mit zwei oder mehreren aktiven Wasserstoffatomen wie beispielsweise Wasser, Ammoniak oder Verbindungen mit mehreren OH- oder NH-Gruppen wie beispielsweise 1,2-Ethandiol, 1,2-

und 1,3-Propandiol, Neopentylglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, die isomeren Dipropylenglykole und Tripropylenglykole, die isomeren Butandiole, Pentandiole, Hexandiole, Heptandiole, Octandiole, Nonandiole, Decandiole, Undecandiole, 1,3- und 1,4-Cyclohexandimethanol, Bisphenol A, hydriertes  
5 Bisphenol A, 1,1,1-Trimethylolethan, 1,1,1-Trimethylolpropan, Glycerin, Anilin sowie Mischungen der vorgenannten Verbindungen. Eingesetzt werden können sowohl Polyoxyalkylenpolyole, die einen niedrigen Ungesättigtheitsgrad aufweisen (gemessen nach ASTM D-2849-69 und angegeben in Milliequivalent Ungesättigtheit pro Gramm Polyol (mEq/g)), hergestellt beispielsweise  
10 mit Hilfe von sogenannten Double Metal Cyanide Complex Katalysatoren (DMC-Katalysatoren), als auch Polyoxyalkylenpolyole mit einem höheren Ungesättigtheitsgrad, hergestellt beispielsweise mit Hilfe von anionischen Katalysatoren wie NaOH, KOH oder Alkalialkoholaten.

Besonders geeignet sind Polyoxyalkylendiole oder Polyoxyalkylentriole, insbesondere Polyoxypropylendiole oder Polyoxypropylentriole.  
15

Speziell geeignet sind Polyoxyalkylendiole oder Polyoxyalkylentriole mit einem Ungesättigtheitsgrad tiefer als 0.02 mEq/g und mit einem Molekulargewicht im Bereich von 1'000 bis 30'000 g/mol, sowie Polyoxypropylendiole und -trirole mit einem Molekulargewicht von 400 bis 8'000 g/mol.  
20 Unter „Molekulargewicht“ oder „Molgewicht“ versteht man im vorliegenden Dokument stets das Molekulargewichtsmittel  $M_n$ .

Ebenfalls besonders geeignet sind sogenannte „EO-endcapped“ (ethylene oxide-endcapped) Polyoxypropylendiole oder -trirole. Letztere sind spezielle Polyoxypropylenpolyoxyethylenpolyole, die beispielsweise dadurch  
25 erhalten werden, dass reine Polyoxypropylenpolyole nach Abschluss der Polypropoxylierung mit Ethylenoxid alkoxyliert werden und dadurch primäre Hydroxylgruppen aufweisen.

-Hydroxyfunktionelle Polybutadiene.

30

-Polyesterpolyole, hergestellt beispielsweise aus zwei- bis dreiwertigen Alkoholen wie beispielsweise 1,2-Ethandiol, Diethylenglykol, 1,2-Propandiol, Dipropylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, Neopentyl-

glykol, Glycerin, 1,1,1-Trimethylolpropan oder Mischungen der vorgenannten Alkohole mit organischen Dicarbonsäuren oder deren Anhydride oder Ester wie beispielsweise Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Korksäure, Sebacinsäure, Dodecandicarbonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure und Hexahydrophthalsäure oder Mischungen der vorgenannten Säuren, sowie Polyesterpolyole aus Lactonen wie beispielsweise  $\epsilon$ -Caprolacton.

-Polycarbonatpolyole, wie sie durch Umsetzung beispielsweise der oben genannten – zum Aufbau der Polyesterpolyole eingesetzten – Alkohole mit Dialkylcarbonaten, Diarylcarbonaten oder Phosgen zugänglich sind,

-Polyacrylat- und Polymethacrylatpolyole.

Diese genannten Polyole weisen ein mittleres Molekulargewicht von 250 bis 30'000 g/mol und eine mittlere OH-Funktionalität im Bereich von 1.6 bis 3 auf.

Zusätzlich zu diesen genannten Polyolen können niedrigmolekulare zwei- oder mehrwertige Alkohole wie beispielsweise 1,2-Ethandiol, 1,2- und 1,3-Propandiol, Neopentylglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, die isomeren Dipropylenglykole und Tripropylenglykole, die isomeren Butandiole, Pentandiole, Hexandiole, Heptandiole, Octandiole, Nonandiole, Decandiole, Undecandiole, 1,3- und 1,4-Cyclohexandimethanol, hydriertes Bisphenol A, dimere Fettalkohole, 1,1,1-Trimethylolethan, 1,1,1-Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, Zuckeralkohole und andere höherwertige Alkohole, niedrigmolekulare Alkoxylierungsprodukte der vorgenannten zwei- und mehrwertigen Alkohole sowie Mischungen der vorgenannten Alkohole bei der Herstellung des Polyurethanprepolymers **A** mitverwendet werden.

30

Für die Herstellung des Polyurethanprepolymers **A** werden handelsübliche Polyisocyanate verwendet. Als Beispiele seien die folgenden, in der Polyurethanchemie bestens bekannten Polyisocyanate erwähnt:

2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat (TDI) und beliebige Gemische dieser Isomeren, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), die stellungsisomeren Diphenylmethandiisocyanate, 1,3- und 1,4-Phenylendiisocyanat, 2,3,5,6-  
5 Tetramethyl-1,4-diisocyanatobenzol, 1,6-Hexamethylendiisocyanat (HDI), 2-Methylpentamethylen-1,5-diisocyanat, 2,2,4- und 2,4,4-Trimethyl-1,6-hexamethylendiisocyanat (TMDI), 1,12-Dodecamethylendiisocyanat, Cyclohexan-1,3- und -1,4-diisocyanat und beliebige Gemische dieser Isomeren, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (=Isophorondiisocyanat oder IPDI), Perhydro-2,4'- und -4,4'-diphenylmethandiisocyanat (HMDI),  
10 1,4-Diisocyanato-2,2,6-trimethylcyclohexan (TMCDI), m- und p-Xylylendiisocyanat (XDI), 1,3- und 1,4-Tetramethylxylylendiisocyanat (TMXDI), 1,3- und 1,4-Bis-(isocyanatomethyl)-cyclohexan, sowie Oligomere und Polymere der vorgenannten Isocyanate, sowie beliebige Mischungen der vorgenannten  
15 Isocyanate. Besonders bevorzugt sind MDI, TDI, HDI und IPDI.

Das Polyaldimin **B** ist herstellbar aus mindestens einem Polyamin **C** mit aliphatischen primären Aminogruppen und mindestens einem Aldehyd **D** durch eine Kondensationsreaktion unter Abspaltung von Wasser. Solche  
20 Kondensationsreaktionen sind bestens bekannt und beschrieben, beispielsweise in Houben-Weyl, „Methoden der organischen Chemie“, Vol. XI/2, Seite 73 ff. Der Aldehyd **D** wird hierbei in Bezug auf die primären Aminogruppen des Polyamins **C** stöchiometrisch oder in stöchiometrischem Überschuss eingesetzt.

25

Als Polyamine **C** mit aliphatischen primären Aminogruppen zur Herstellung des Polyaldimins **B** kommen die in der Polyurethanchemie bekannten Polyamine in Frage, wie sie unter anderem für zweikomponentige Polyurethane verwendet werden. Als Beispiele seien die folgenden erwähnt:  
30 Aliphatische Polyamine wie Ethylendiamin, 1,2- und 1,3-Propandiamin, 2-Methyl-1,2-propandiamin, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiamin, 1,3- und 1,4-Butandiamin, 1,3- und 1,5-Pentandiamin, 1,6-Hexandiamin, 2,2,4- und 2,4,4-Trimethylhexamethyldiamin und Mischungen davon, 1,7-Heptandiamin, 1,8-

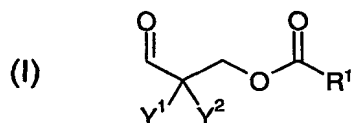
Octandiamin, 4-Aminomethyl-1,8-octandiamin, 1,9-Nonandiamin, 1,10-Decandiamin, 1,11-Undecandiamin, 1,12-Dodecandiamin, Methyl-bis-(3-aminopropyl)amin, 1,5-Diamino-2-methylpentan (MPMD), 1,3-Diaminopentan (DAMP), 2,5-Dimethyl-1,6-hexamethylendiamin, cycloaliphatische Polyamine wie 1,2-, 1,3- und 1,4-Diaminocyclohexan, Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan, Bis-(4-amino-3-methylcyclohexyl)-methan, Bis-(4-amino-3-ethylcyclohexyl)-methan, Bis-(4-amino-3,5-dimethylcyclohexyl)-methan, 1-Amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan (= Isophorondiamin oder IPDA), 2- und 4-Methyl-1,3-diaminocyclohexan und Mischungen davon, 1,3- und 1,4-Bis-(aminomethyl)cyclohexan, 1-Cyclohexylamino-3-aminopropan, 2,5(2,6)-Bis-(aminomethyl)-bicyclo[2.2.1]heptan (NBDA, hergestellt von Mitsui Chemicals), 3(4),8(9)-Bis-(aminomethyl)-tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decan, 1,4-Diamino-2,2,6-trimethylcyclohexan (TMCDA), 3,9-Bis-(3-aminopropyl)-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecan, 1,3- und 1,4-Xylylendiamin, Ethergruppen-haltige aliphatische Polyamine wie Bis-(2-aminoethyl)ether, 4,7-Dioxadecan-1,10-diamin, 4,9-Dioxadodecan-1,12-diamin und höhere Oligomere davon, Polyoxyalkylen-Polyamine mit theoretisch zwei oder drei Aminogruppen, erhältlich beispielsweise unter dem Namen Jeffamine<sup>®</sup> (hergestellt von Huntsman Chemicals), sowie Mischungen der vorgenannten Polyamine.

20

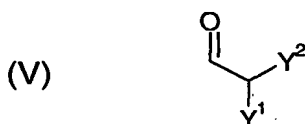
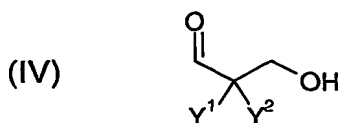
Bevorzugte Polyamine sind 1,6-Hexamethylendiamin, MPMD, DAMP, 2,2,4- und 2,4,4-Trimethylhexamethylendiamin, 4-Aminomethyl-1,8-octandiamin, IPDA, 1,3- und 1,4-Xylylendiamin, 1,3- und 1,4-Bis-(aminomethyl)cyclohexan, Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan, Bis-(4-amino-3-methylcyclohexyl)-methan, 3(4),8(9)-Bis-(aminomethyl)-tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decan, 1,2-, 1,3- und 1,4-Diaminocyclohexan, Polyoxyalkylen-Polyamine mit theoretisch zwei oder drei Aminogruppen, insbesondere Jeffamine<sup>®</sup> EDR-148, Jeffamine<sup>®</sup> D-230, Jeffamine<sup>®</sup> D-400 und Jeffamine<sup>®</sup> T-403, sowie insbesondere Mischungen von zwei oder mehr der vorgenannten Polyamine.

30

Für die Herstellung des Polyaldimins **B** wird mindestens ein Aldehyd **D** eingesetzt mit der Formel (I):



In einer bevorzugten Herstellmethode des Aldehyds **D** wird ausgegangen von einem  $\beta$ -Hydroxyaldehyd gemäss Formel (IV), welcher beispielsweise aus Formaldehyd (oder Paraformaldehyd oder oligomeren  
 5 Formen von Formaldehyd, wie 1,3,5-Trioxan) und einem Aldehyd gemäss Formel (V) in einer gekreuzten Aldol-Addition, gegebenenfalls in situ, hergestellt werden kann.



$Y^1$  und  $Y^2$  in den Formeln (IV) und (V) haben die bereits beschriebene  
 10 Bedeutung.

Der  $\beta$ -Hydroxyaldehyd gemäss Formel (IV) wird mit einer Carbonsäure zum entsprechenden Ester umgesetzt, nämlich entweder mit einer langkettigen Fettsäure  $R^1$ -COOH zum entsprechenden Fettsäureester; und / oder mit einem Dicarbonsäuremonoalkylester  $HOOC-R^2-COOR^3$  zum Aldehyd **D** mit dem Rest nach Formel (III); und / oder mit einer Dicarbonsäure  $HOOC-R^2$ -COOH zum Aldehyd **D**, in diesem Falle ein Dialdehyd, mit dem Rest nach Formel (II). Die Formeln (II) und (III) und  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  haben dabei die bereits beschriebene Bedeutung. Diese Veresterung kann ohne die Verwendung von  
 15 Lösemitteln nach bekannten Methoden erfolgen, beschrieben beispielsweise in Houben-Weyl, „Methoden der organischen Chemie“, Vol. VIII, Seiten 516 –  
 20 528.

Im Fall der Verwendung von Dicarbonsäuren wird ein Gemisch aus den Aldehyden **D** mit den Resten nach Formel (II) und nach Formel (III) erhalten, wenn beispielsweise zuerst ein Teil der Carbonsäuregruppen mit dem

$\beta$ -Hydroxyaldehyd nach Formel (IV) verestert wird, und anschliessend die restlichen Carbonsäuregruppen mit einem Alkylalkohol ( $R^3-OH$ ) verestert werden. Ein solches Gemisch kann zur Herstellung des Polyaldimins **B** direkt weiterverwendet werden.

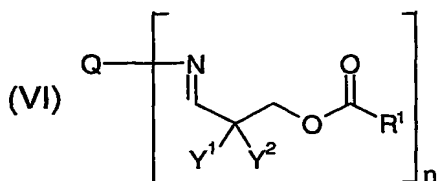
5           Bevorzugte Aldehyde nach Formel (V) zur Umsetzung mit Formaldehyd zu  $\beta$ -Hydroxyaldehyden nach Formel (IV) sind die folgenden: Isobutyraldehyd, 2-Methylbutyraldehyd, 2-Ethylbutyraldehyd, 2-Methylvaleraldehyd, 2-Ethylcapronaldehyd, Cyclopentancarboxaldehyd, Cyclohexancarboxaldehyd, 1,2,3,6-Tetrahydrobenzaldehyd, 2-Methyl-3-phenylpropionaldehyd, 2-Phenylpropionaldehyd und Diphenylacetaldehyd. Besonders  
10           bevorzugt ist Isobutyraldehyd.

          Bevorzugte  $\beta$ -Hydroxyaldehyde nach Formel (IV) sind die Produkte aus der Umsetzung von Formaldehyd mit den vorgängig als bevorzugt genannten Aldehyden nach Formel (V). Besonders bevorzugt ist 3-  
15           Hydroxypivalaldehyd.

          Als geeignete Carbonsäuren zur Veresterung mit den  $\beta$ -Hydroxyaldehyden nach Formel (IV) seien beispielsweise die folgenden erwähnt: Laurinsäure, Tridecansäure, Myristinsäure, Pentadecansäure, Palmitinsäure, Margarinsäure, Stearinsäure, Nonadecansäure, Arachinsäure, Palmitoleinsäure, Ölsäure, Erucasäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachidonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, 1,12-Dodecandisäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Hexahydrophthalsäure, Hexahydroisophthalsäure, Hexahydroterephthalsäure, 3,6,9-Trioxaundecandisäure und ähnliche Derivate von  
20           Polyethylenglykol, dehydrierte Ricinolsäuren, sowie Fettsäuren aus der technischen Verseifung von natürlichen Ölen und Fetten wie beispielsweise Rapsöl, Sonnenblumenöl, Leinöl, Ölbaumöl, Kokosnussöl, Ölpalmkernöl und Ölpalmöl.

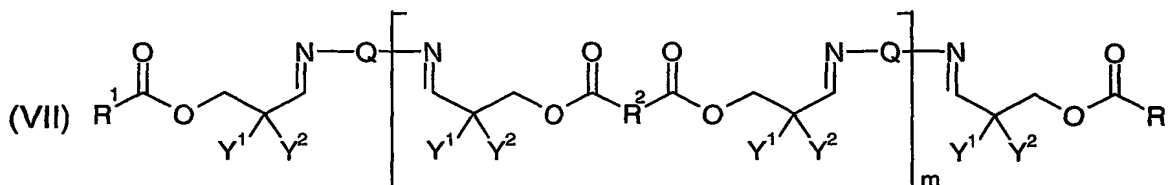
          Bevorzugt sind Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Azelainsäure und Sebacinsäure und technische Gemische von Fettsäuren, welche diese Säuren enthalten.  
30

Durch die Umsetzung mindestens eines Polyamins **C** mit aliphatischen primären Aminogruppen mit mindestens einem Aldehyd **D** entstehen beispielsweise Polyaldimine der schematischen Formeln (VI) und (VII),



5

wobei  $n$  für 2, 3 oder 4 steht und  $Q$  den Rest eines Polyamins **C** mit aliphatischen primären Aminogruppen nach Entfernung aller primären Aminogruppen darstellen soll; und



10 wobei  $m$  für eine ganze Zahl von 0 bis 10 steht und  $Q$  in demselben Molekül gleich oder verschieden ist und jeweils den Rest eines Polyamins **C** mit aliphatischen primären Aminogruppen nach Entfernung aller primären Aminogruppen darstellen soll. Die Reste  $Y^1$ ,  $Y^2$ ,  $R^1$  und  $R^2$  in den Formeln (VI) und (VII) haben dabei die bereits beschriebene Bedeutung.

15

20 Wird ein Dialdehyd **D** mit dem Rest nach Formel (II) für die Herstellung eines Polyaldimins **B** verwendet, so wird dieser vorteilhaft entweder in einer Mischung mit einem Monoaldehyd **D** eingesetzt, und zwar in einem solchen Mengenverhältnis, dass für das Polyaldimin aus Formel (VII) für  $m$  im Mittel Werte im Bereich von 1 bis 10 erhalten werden; oder er wird so dosiert, dass ein Überschuss an Aldehydgruppen im Verhältnis zu den Aminogruppen bei der Herstellung des Polyaldimins **B** vorhanden ist, wobei der Aldehyd-Überschuss so gewählt wird, dass für das Polyaldimin aus Formel (VII) für  $m$  ebenfalls im Mittel Werte im Bereich von 1 bis 10 erhalten werden. Auf beide



Arten wird ein Gemisch oligomerer Polyaldimine mit einer gut handhabbaren Viskosität erhalten.

Als Polyaldimin **B** können auch Mischungen verschiedener Polyaldimine verwendet werden, insbesondere auch Mischungen  
5 verschiedener Polyaldimine hergestellt mit Hilfe von verschiedenen Polyaminen **C** mit primären aliphatischen Aminogruppen, umgesetzt mit verschiedenen oder gleichen Aldehyden **D**, insbesondere auch Mischungen von Polyaldiminien hergestellt mit Hilfe von Polyaminen mit unterschiedlicher Anzahl primärer aliphatischer Aminogruppen, d.h. verschiedener Werte für n.

10

Das Polyurethanprepolymer **A** und das Polyaldimin **B** werden miteinander vermengt, wobei das Polyaldimin **B** in einer Menge von 0.1 bis 1.1 Äquivalenten Aldimingruppen pro Äquivalent Isocyanatgruppen des Polyurethanprepolymers **A** dosiert wird. Zusätzlich kann ein Katalysator für die  
15 Hydrolyse des Polyaldimins zugegeben werden, beispielsweise eine organische Carbonsäure wie Benzoesäure oder Salicylsäure, ein organisches Carbonsäureanhydrid wie Phthalsäureanhydrid oder Hexahydrophthalsäureanhydrid, ein Silylester organischer Carbonsäuren, eine organische Sulfonsäure wie p-Toluolsulfonsäure, oder eine andere organische oder  
20 anorganische Säure, oder Mischungen der vorgenannten Säuren.

Als zusätzliche Komponenten in den beschriebenen Polyurethanzusammensetzungen können unter anderem folgende, in der Polyurethanindustrie wohlbekannte Hilfs- und Zusatzmittel vorhanden sein:

25 Weichmacher, beispielsweise Ester organischer Carbonsäuren oder deren Anhydride, Phthalate, wie beispielsweise Dioctylphthalat oder Diisodecylphthalat, Adipate, wie zum Beispiel Dioctyladipat, Sebacate, organische Phosphor- und Sulfonsäureester, Polybutene und andere, mit Isocyanaten nicht reagierende Verbindungen; Lösemittel; anorganische und  
30 organische Füllstoffe, wie zum Beispiel gemahlene oder gefällte Calciumcarbonate, welche gegebenenfalls mit Stearaten beschichtet sind, Russe, Kaoline, Aluminiumoxide, Kieselsäuren und PVC-Pulver; Fasern, beispielsweise aus Polyethylen; Pigmente; Katalysatoren wie beispielsweise

Organozinnverbindungen wie Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinndiacetylacetonat, oder andere, in der Polyurethanchemie übliche Katalysatoren für die Reaktion der Isocyanatgruppen; Rheologie-Modifizierer wie beispielsweise Verdickungsmittel, zum Beispiel Harnstoffverbindungen, Polyamidwachse, 5 Bentonite oder pyrogene Kieselsäuren; Haftvermittler, insbesondere Silane wie Epoxysilane, Vinylsilane, Isocyanatosilane und mit Aldehyden zu Aldiminosilanen umgesetzte Aminosilane; Trocknungsmittel wie beispielsweise p-Tosylisocyanat und andere reaktive Isocyanate, Orthoameisensäureester, Calciumoxid oder Molekularsiebe; Stabilisatoren gegen Wärme, Licht- und UV- 10 Strahlung; flammhemmende Substanzen; oberflächenaktive Substanzen wie beispielsweise Netzmittel, Verlaufsmittel, Entlüftungsmittel oder Entschäumer; Fungizide oder das Pilzwachstum hemmende Substanzen; sowie weitere, in der Polyurethanindustrie üblicherweise eingesetzte Substanzen.

15 Die beschriebenen Polyurethanzusammensetzungen werden hergestellt und aufbewahrt unter Ausschluss von Feuchtigkeit. Die Zusammensetzungen sind lagerstabil, d.h. sie können in einer geeigneten Verpackung oder Anordnung, wie beispielsweise in einem Fass, einem Beutel oder einer Kartusche, vor ihrer Anwendung während mehreren Monaten bis zu 20 einem Jahr und länger aufbewahrt werden, ohne dass sie ihre Anwendbarkeit verlieren. Bei der Applikation kommen die Polyurethanzusammensetzungen in Kontakt mit Feuchtigkeit, worauf die Polyaldimine **B** zu Aldehyden **D** und Polyaminen **C** hydrolysieren und die Polyamine **C** mit dem isocyanatgruppenhaltigen Polyurethanprepolymer **A** reagieren und dieses somit 25 aushärten. Entweder kann das für die Reaktion benötigte Wasser aus der Luft stammen (Luftfeuchtigkeit), oder die Polyurethanzusammensetzung kann mit einer Wasser enthaltenden Komponente in Kontakt gebracht werden, zum Beispiel durch Bestreichen, beispielsweise mit einem Abglättmittel, durch Besprühen oder mittels Eintauchverfahren, oder es kann der Poly- 30 rethanzusammensetzung eine Wasser enthaltende Komponente zugesetzt werden, zum Beispiel in Form einer wasserhaltigen Paste, die beispielsweise über einen Statikmischer eingemischt werden kann.

Wird das Polyaldimin **B** im Unterschuss eingesetzt, d.h. das Verhältnis der Aldimingruppen zu den Isocyanatgruppen unterstöchiometrisch gewählt, so reagieren die überschüssigen Isocyanatgruppen mit vorhandenem Wasser.

Die Reaktion des isocyanatgruppenhaltigen Polyurethanprepolymers **A** mit dem hydrolysierenden Polyaldimin **B** muss dabei nicht notwendigerweise über das Polyamin **C** erfolgen. Selbstverständlich sind auch Reaktionen mit Zwischenstufen der Hydrolyse des Polyaldimins **B** zum Polyamin **C** möglich. Beispielsweise ist es denkbar, dass das hydrolysierende Polyaldimin **B** in der Form eines Halbaminals direkt mit dem isocyanatgruppenhaltigen Polyurethanprepolymer **A** reagiert.

Als Folge der oben beschriebenen Reaktionen härtet die Polyurethanzusammensetzung aus.

Die beschriebene Polyurethanzusammensetzung zeichnet sich im ausgehärteten Zustand durch hervorragende mechanische Eigenschaften aus. Sie verfügt über hohe Dehnungen und hohe Zugfestigkeiten, bei Elastizitätsmodulen, welche sich durch Variation der eingesetzten Komponenten wie beispielsweise der Polyole, Polyisocyanate und Polyamine in einem weiten Bereich an die Bedürfnisse der jeweiligen Applikation angepasst einstellen lassen.

Die Aldehyde **D**, welche von Polyaldimin **B** bei dessen Hydrolyse abgespalten werden, zeichnen sich dadurch aus, dass sie aufgrund ihres hohen Dampfdruckes in der ausgehärteten Polyurethanzusammensetzung verbleiben, und dass sie dabei keinerlei störenden Geruch verursachen. Im Fall der Verwendung von langkettigen Fettsäuren bewirkt der hydrophobe Fettsäurerest eine geringere Wasseraufnahme der ausgehärteten Polyurethanzusammensetzung, was die Beständigkeit des Polyurethanmaterials gegenüber Hydrolyse erhöht. Zudem bietet ein hydrophober Fettsäurerest bei längerdauerndem Wasserkontakt einen guten Schutz gegen das Auswaschen der Aldehyde **D** aus der ausgehärteten Polyurethanzusammensetzung. Die Anwesenheit dieser Aldehyde in der ausgehärteten Polyurethanzusammensetzung bewirkt keine Verschlechterung der Lichtstabilität des Polyurethanmaterials, wie dies bei der Anwesenheit schwerflüchtiger aromatischer Aldehyde beobachtet wird.

Die beschriebene Polyurethanzusammensetzung ist geeignet als Dichtstoff aller Art, beispielsweise zum Abdichten von Fugen im Bau, als Klebstoff für das Verkleben von diversen Substraten, beispielsweise zum Verkleben von Bauteilen bei der Herstellung von Automobilen, Schienenfahr-  
5 zeugen, Schiffen oder anderen industriellen Gütern, sowie als Beschichtung oder Belag für diverse Artikel beziehungsweise variable Untergründe.

Besonders geeignet ist sie für geruchssensible Anwendungen, wie beispielsweise das Abdichten von Fugen im Innern von Gebäuden und das Verkleben von Bauteilen im Innenraum von Fahrzeugen. Als Beschichtungen  
10 bevorzugt sind Schutzanstriche, Versiegelungen, Schutzbeschichtungen und Primer-Beschichtungen. Unter den Belägen sind besonders Bodenbeläge als bevorzugt zu nennen. Solche Beläge werden hergestellt, indem typischerweise eine reaktive Zusammensetzung auf den Untergrund gegossen und egalisiert wird, wo sie zu einem Bodenbelag aushärtet. Beispielsweise werden solche  
15 Bodenbeläge für Büros, Wohnbereiche, Spitäler, Schulen, Lagerhallen, Parkgaragen und andere private oder industrielle Anwendungen verwendet. Diese Anwendungen sind grossflächig, was selbst bei Anwendungen im Aussenbereich zu arbeitshygienischen Schwierigkeiten und / oder Geruchsbelästigungen führen kann. Weiterhin wird ein Grossteil der  
20 Fussbodenbeläge im Innenbereich appliziert. Deshalb stellt der Geruch bei Bodenbelägen generell ein grosses Problem dar.

Die Polyurethanzusammensetzung wird mit der Oberfläche eines beliebigen Untergrundes zumindest partiell kontaktiert. Bevorzugt ist eine gleichmässige Kontaktierung in Form eines Dicht- oder Klebstoffes, einer  
25 Beschichtung oder eines Belages, und zwar in den Bereichen, welche für den Einsatz eine Verbindung in Form einer Verklebung oder Dichtung benötigen oder aber deren Untergrund abgedeckt sein soll. Es kann durchaus nötig sein, dass der Untergrund bzw. der zu kontaktierende Artikel im Vorfeld des Kontaktierens einer physikalischen und / oder chemischen Vorbehandlung  
30 unterzogen werden muss, beispielsweise durch Schleifen, Sandstrahlen, Bürsten oder dergleichen, oder durch Behandeln mit Reinigern, Lösemitteln, Haftvermittlern, Haftvermittlerlösungen oder Primern, oder dem Aufbringen einer Haftbrücke oder eines Sealers.

**Beispiele**

Alle Prozent-Angaben beziehen sich, wo nicht anders angegeben, auf Gewichts-Prozente.

**5        Verwendete Polyamine:**

alpha, omega-Polyoxypropylendiamin (Jeffamine® D-230, Huntsman):

Totaler Gehalt primärer Amine  $\geq 97\%$ ; Amin-Gehalt = 8.22 mmol  $\text{NH}_2/\text{g}$ .

1,3-Xylylendiamin (MXDA; Mitsubishi Gas Chemical): Gehalt MXDA  $\geq 99\%$ ; Amin-Gehalt = 14.56 mmol  $\text{NH}_2/\text{g}$ .

10        1,6-Hexamethyldiamin (HDA): Gehalt HDA  $\geq 99.0\%$ ; Amin-Gehalt = 17.21 mmol  $\text{NH}_2/\text{g}$ .

1,5-Diamino-2-methylpentan (MPMD; DuPont): Gehalt MPMD  $\geq 98.5\%$ ; Amin-Gehalt = 17.11 mmol  $\text{NH}_2/\text{g}$ .

**15        Verwendete Polyole:**

Acclaim® 4200 N (Bayer): Lineares Polypropylenoxid-Polyol mit theoretischer OH-Funktionalität 2, mittlerem Molekulargewicht ca. 4000, OH-Zahl ca. 28 mg KOH/g, Ungesättigtheitsgrad ca. 0.005 mEq/g.

20        Acclaim® 12200 (Bayer): Lineares Polypropylenoxid-Polyol mit theoretischer OH-Funktionalität 2, mittlerem Molekulargewicht ca. 12000, OH-Zahl ca. 11 mg KOH/g, Ungesättigtheitsgrad ca. 0.005 mEq/g.

25        Caradol® MD34-02 (Shell): Nichtlineares Polypropylenoxidpolyethylenoxid-Polyol, Ethylenoxid-terminiert, mit theoretischer OH-Funktionalität 3, mittlerem Molekulargewicht ca. 4900, OH-Zahl ca. 35 mg KOH/g, Ungesättigtheitsgrad ca. 0.08 mEq/g.

**Beschreibung der Prüfmethoden:**

Die Viskosität wurde bei 20 °C auf einem Kegel-Platten-Viskosimeter der Fa. Haake (PK100 / VT-500) gemessen.

30

Die Hautbildungszeit (Zeit bis zur Klebefreiheit, „tack-free time“) wurde bestimmt bei 23 °C und 50% relativer Luftfeuchtigkeit.

Zugfestigkeit, Bruchdehnung und E-Modul bei 0.5–5% Dehnung wurden bestimmt an während 7 Tagen bei 23 °C und 50% relativer Luftfeuchtigkeit ausgehärteten Filmen nach DIN EN 53504 (Zuggeschwindigkeit: 200 mm/min).

5

Die Blasenbildung wurde qualitativ beurteilt anhand der Menge der Blasen, die während der Aushärtung (bei 23 °C und 50% relativer Luftfeuchtigkeit) der für die mechanischen Prüfungen verwendeten Filme (Schichtdicke 2 mm) auftraten.

10

Der Geruch wurde an den ausgegossenen Filmen beurteilt durch Riechen mit der Nase im Abstand von 10 cm, ein erstes Mal an der unmittelbar zuvor applizierten Zusammensetzung, und ein zweites Mal 7 Tage danach an der bei 23 °C und 50% relativer Luftfeuchtigkeit ausgehärteten

15 Zusammensetzung.

#### Herstellung der Polyurethanprepolymere

##### **Polyurethanprepolymer PP1**

20 259 g Polyol Acclaim® 4200 N, 517 g Polyol Caradol® MD34-02, 124 g 4,4'-Methyldiphenyldiisocyanat (MDI; Desmodur® 44 MC L, Bayer) und 100 g Diisodecylphthalat wurden nach bekanntem Verfahren bei 80 °C zu einem NCO-terminierten Polyurethanprepolymeren umgesetzt. Das Reaktionsprodukt hatte einen titrimetrisch bestimmten Gehalt an freien Isocyanat-Gruppen von  
25 2.30%, bezogen auf das Polyurethanprepolymer, und eine Viskosität bei 20 °C von 56 Pa·s.

##### **Polyurethanprepolymer PP2**

845 g Polyol Acclaim® 4200 N und 115 g 4,4'-Methyldiphenyldiisocyanat (MDI; Desmodur® 44 MC L, Bayer) wurden nach bekanntem Verfahren  
30 bei 80 °C zu einem NCO-terminierten Polyurethanprepolymeren umgesetzt. Das Reaktionsprodukt hatte einen titrimetrisch bestimmten Gehalt an freien Isocyanat-Gruppen von 1.96% und eine Viskosität bei 20 °C von 37 Pa·s.

**Polyurethanprepolymer PP3**

937 g Polyol Acclaim<sup>®</sup> 4200 N, 57 g Tripropylenglykol und 285 g 4,4'-Methylendiphenyldiisocyanat (MDI; Desmodur<sup>®</sup> 44 MC L, Bayer) wurden nach  
5 bekanntem Verfahren bei 80 °C zu einem NCO-terminierten Polyurethanprepolymeren umgesetzt. Das Reaktionsprodukt hatte einen titrimetrisch bestimmten Gehalt an freien Isocyanat-Gruppen von 3.76% und eine Viskosität bei 20 °C von 58 Pa·s.

**10 Polyurethanprepolymer PP4**

1515 g Polyol Acclaim<sup>®</sup> 12200 und 82 g Isophorondiisocyanat (IPDI; Vestanat<sup>®</sup> IPDI, Degussa) wurden nach bekanntem Verfahren bei 100 °C zu einem NCO-terminierten Polyurethanprepolymeren umgesetzt. Das Reaktions-  
produkt hatte einen titrimetrisch bestimmten Gehalt an freien Isocyanat-  
15 Gruppen von 0.93% und eine Viskosität bei 20 °C von 45 Pa·s.

**Herstellung der Polyaldimine****Polyaldimin PA1**

20 In einen Rundkolben mit Rückflusskühler und Wasserabscheider (Dean Stark) wurden 40.5 g Formaldehyd (37% in Wasser, methanolfrei), 36.0 g Isobutyraldehyd, 100.0 g Laurinsäure und 1.0 g 4-Toluolsulfonsäure eingewogen und unter Stickstoffatmosphäre gestellt. Die Mischung wurde im Ölbad unter kräftigem Rühren erwärmt, worauf sich Wasser abzuscheiden  
25 begann. Nach vier Stunden wurde die Badtemperatur auf 170 °C erhöht und die Apparatur im Wasserstrahlvakuum evakuiert, bis sich nichts mehr abschied. Es sammelten sich insgesamt rund 35 mL Destillat im Abscheider. Das Reaktionsgemisch wurde abgekühlt, und aus einem Eintropftrichter wurden 48.6 g Jeffamine<sup>®</sup> D-230 zugegeben. Danach wurden die flüchtigen  
30 Bestandteile vollständig abdestilliert. Das so erhaltene, bei Raumtemperatur flüssige Reaktionsprodukt wies einen Aldimin-Gehalt, bestimmt als Amin-Gehalt, von 2.17 mmol NH<sub>2</sub>/g und eine Viskosität bei 20 °C von 700 mPa·s auf.

**Polyaldimin PA2**

Wie für Polyaldimin PA1 beschrieben wurden 42.8 g Formaldehyd (37% in Wasser, methanolfrei), 38.0 g Isobutyraldehyd, 150.0 g Stearinsäure und 1.0 g 4-Toluolsulfonsäure unter Abscheidung von rund 37 mL Wasser umgesetzt und das dabei erhaltene Reaktionsgemisch mit 57.0 g Jeffamine® D-230 versetzt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile erhielt man ein bei Raumtemperatur cremefestes Reaktionsprodukt, das einen Aldimin-Gehalt, bestimmt als Amin-Gehalt, von 1.93 mmol NH<sub>2</sub>/g aufwies.

**10 Polyaldimin PA3**

In einen Rundkolben mit Rückflusskühler, Thermometer und Wasserabscheider (Dean Stark) wurden 11.0 g Paraformaldehyd, 40.0 g 2-Methylvaleraldehyd, 64.0 g Laurinsäure und 0.5 g 4-Toluolsulfonsäure eingewogen und unter Stickstoffatmosphäre gestellt. Die Mischung wurde im Ölbad unter kräftigem Rühren auf 100 °C erwärmt, bis die Rückflussgeschwindigkeit merklich abgenommen hatte. Darauf wurde die Rückflusskühlung ausgeschaltet, die Badtemperatur auf 130 °C erhöht, worauf sich Wasser abzuscheiden begann. Nach 30 Minuten wurde die Badtemperatur auf 170 °C erhöht und die Apparatur im Wasserstrahlvakuum während 90 Minuten evakuiert. Es sammelten sich insgesamt rund 14 mL Destillat im Abscheider. Das Reaktionsgemisch wurde daraufhin im Hochvakuum rektifiziert. Zu 30.0 g des so erhaltenen Aldehyds (2-Methyl-2-propyl-3-oxo-propyl-laurat) wurden anschliessend aus einem Eintropftrichter 7.6 g HDA zugegeben. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile bei 80 °C im Wasserstrahlvakuum erhielt man ein farbloses, bei Raumtemperatur flüssiges Reaktionsprodukt, das völlig geruchsfrei war und einen Aldimin-Gehalt, bestimmt als Amin-Gehalt, von 2.72 mmol NH<sub>2</sub>/g aufwies.

IR: 2955, 2922, 2852, 1737 (C=O), 1667 (C=N), 1466, 1419, 1376, 1343, 1233, 1162, 1112, 1070, 1021, 1008, 939, 885, 863, 740, 722.



**Polyaldimin PA4**

Wie für Polyaldimin PA1 beschrieben wurden 60.2 g Formaldehyd (37% in Wasser, methanolfrei), 53.5 g Isobutyraldehyd, 100.0 g Sebacinsäure und 1.0 g 4-Toluolsulfonsäure unter Abscheidung von rund 52 mL Wasser umgesetzt. Das dabei erhaltene Reaktionsgemisch wurde abgekühlt, mit 19.0 g n-Butanol versetzt, 30 Minuten gerührt und wieder erwärmt, worauf sich erneut Wasser abzuscheiden begann. Nach einer Stunde wurde die Badtemperatur auf 170 °C erhöht und die Apparatur im Wasserstrahlvakuum evakuiert, bis sich nichts mehr abschied. Es sammelten sich insgesamt rund 57 mL (52 mL + 5 mL) Destillat im Abscheider. Das Reaktionsgemisch wurde abgekühlt und mit 72.0 g Jeffamine® D-230 versetzt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile erhielt man ein bei Raumtemperatur flüssiges Reaktionsprodukt, das einen Aldimin-Gehalt, bestimmt als Amin-Gehalt, von 2.49 mmol NH<sub>2</sub>/g und eine Viskosität bei 20 °C von 6'700 mPa·s aufwies.

**Polyaldimin PA5**

Wie für Polyaldimin PA1 beschrieben wurden 40.5 g Formaldehyd (37% in Wasser, methanolfrei), 36.0 g Isobutyraldehyd, 100.0 g Laurinsäure und 1.0 g 4-Toluolsulfonsäure unter Abscheidung von 35 mL Wasser umgesetzt und das dabei erhaltene Reaktionsgemisch mit 26.0 g MXDA versetzt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile erhielt man ein bei Raumtemperatur flüssiges Reaktionsprodukt, das einen Aldimin-Gehalt, bestimmt als Amin-Gehalt, von 2.33 mmol NH<sub>2</sub>/g aufwies.

**Polyaldimin PA6**

Wie für Polyaldimin PA1 beschrieben wurden 22.3 g Paraformaldehyd, 53.5 g Isobutyraldehyd, 49.5 g Laurinsäure, 50.0 g Sebacinsäure und 1.0 g 4-Toluolsulfonsäure unter Abscheidung von knapp 14 mL Wasser umgesetzt und das dabei erhaltene Reaktionsgemisch mit 33.0 g MPMD versetzt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile erhielt man ein bei Raumtemperatur flüssiges Reaktionsprodukt, das einen Aldimin-Gehalt, bestimmt als Amin-Gehalt, von 3.05 mmol NH<sub>2</sub>/g und eine Viskosität bei 20 °C von 13'000 mPa·s aufwies.

**Polyaldimin PA7**

In einen Rundkolben mit Thermometer und Wasserabscheider (Dean Stark) wurden 51.0 g 3-Hydroxypivalaldehyd (dimere Form), 100.0 g Laurinsäure und 1.0 g 4-Toluolsulfonsäure eingewogen und unter Stickstoffatmosphäre gestellt. Die Mischung wurde im Ölbad unter kräftigem Rühren erwärmt, worauf sich Wasser abzuscheiden begann. Nach vier Stunden wurde die Badtemperatur auf 170 °C erhöht und die Apparatur im Wasserstrahlvakuum evakuiert, bis sich nichts mehr abschied. Es sammelten sich insgesamt gut 9 mL Destillat im Abscheider. Das Reaktionsgemisch wurde abgekühlt, und aus einem Eintropftrichter wurden 48.6 g Jeffamine® D-230 zugegeben. Danach wurden die flüchtigen Bestandteile vollständig abdestilliert. Das so erhaltene, bei Raumtemperatur flüssige Reaktionsprodukt wies einen Aldimin-Gehalt, bestimmt als Amin-Gehalt, von 2.19 mmol NH<sub>2</sub>/g und eine Viskosität bei 20 °C von 700 mPa·s auf.

**Polyaldimin PA8**

In einem Rundkolben wurden 100.0 g Jeffamine® D-230 vorgelegt. Unter guter Kühlung und kräftigem Rühren wurden aus einem Eintropftrichter 75.0 g Isobutyraldehyd zugegeben. Nach 12 Stunden Rühren wurden die flüchtigen Bestandteile abdestilliert. Das so erhaltene, bei Raumtemperatur flüssige Reaktionsprodukt wies einen Aldimin-Gehalt, bestimmt als Amin-Gehalt, von 5.66 mmol NH<sub>2</sub>/g auf.

**Polyaldimin PA9**

In einem Rundkolben wurden 62.0 g Jeffamine® D-230 vorgelegt. Unter guter Kühlung und kräftigem Rühren wurden aus einem Eintropftrichter 89.5 g 2,2-Dimethyl-3-isobutyroxy-propanal zugegeben. Nach 10 Minuten Rühren wurden die flüchtigen Bestandteile abdestilliert. Das so erhaltene, bei Raumtemperatur flüssige Reaktionsprodukt wies einen Aldimin-Gehalt, bestimmt als Amin-Gehalt, von 3.58 mmol NH<sub>2</sub>/g auf.

**Polyaldimin PA10**

Wie für Polyaldimin PA9 beschrieben wurden 45.0 g MXDA mit 115.0 g 2,2-Dimethyl-3-isobutyroxy-propanal umgesetzt. Das so erhaltene, bei Raumtemperatur flüssige Reaktionsprodukt wies einen Aldimin-Gehalt, 5 bestimmt als Amin-Gehalt, von 4.43 mmol  $\text{NH}_2/\text{g}$  auf.

**Beispiele 1–4 (erfindungsgemäss) und Beispiele 5–7 (Vergleich)**

Die in Tabelle 1 angegebenen Polyurethanprepolymere und Polyaldimine wurden im  $\text{NH}_2/\text{NCO}$ -Verhältnis (d.h. Equivalente Aldimingruppen 10 pro Equivalente Isocyanatgruppen des Polyurethanprepolymers) von 0.5/1.0 homogen gemischt. Die Mischung wurde mit Benzoesäure (200 mg/100 g Polyurethanprepolymer) versetzt, erneut homogen gemischt und sofort in luftdichte Tuben abgefüllt und diese während 15 Stunden bei 60 °C gelagert. Dann wurde ein Teil der Mischung in ein mit PTFE beschichtetes Blech 15 gegossen (Filmdicke ca. 2 mm), während 7 Tagen bei 23 °C und 50% relativer Luftfeuchtigkeit ausgehärtet und anschliessend die mechanischen Eigenschaften des durchgehärteten Films gemessen. Mit dem verbleibenden Tubeninhalt wurde die Lagerstabilität bestimmt durch Messung der Viskosität vor und nach Lagerung während 7 Tagen bei 60 °C. Die Ergebnisse der 20 Prüfungen sind in Tabelle 1 aufgeführt.

**Tabelle 1**

Beispiel	1	2	3	4	5 Ref.*	6 Ref.*	7 Ref.*
Polyurethanprepolymer	PP1	PP1	PP1	PP1	PP1	PP1	PP1
Polyaldimin	PA1	PA2	PA3	PA4	PA8	PA9	—
Viskosität vor Lagerung (Pa·s)	50	66	55	70	120	48	56
Viskosität nach Lagerung (Pa·s)	59	79	58	81	— (geliert)	58	61
Hautbildungszeit (Min.)	35	38	32	45	25	29	>600
Blasenbildung	keine	keine	keine	keine	keine	keine	sehr stark
Zugfestigkeit (MPa)	1.3	1.2	2.0	1.1	1.2	1.2	n.m.
Bruchdehnung (%)	150	160	160	130	140	150	n.m.
E-Modul 0.5–5% (MPa)	1.7	1.5	9.0	1.7	2.1	2.0	n.m.
Geruch bei Applikation	keiner	keiner	keiner	keiner	sehr stark	stark	keiner
Geruch nach 7 Tagen	keiner	keiner	keiner	keiner	schwach	stark	keiner

(n.m. = nicht messbar) \*Ref. = Vergleich

Die Ergebnisse zeigen, dass die erfindungsgemässen Zusammensetzungen der Beispiele 1–4 lagerstabil sind, eine gute Reaktivität (Hautbildungszeit) aufweisen und blasenfrei aushärten. Sie geben dabei weder bei der Applikation noch später einen störenden Geruch ab und verfügen im ausgehärteten Zustand über gute mechanische Eigenschaften. Das nach dem Stand der Technik formulierte Vergleichsbeispiel 5 ist nicht lagerstabil und weist einen starken Geruch auf. Das nach US 4,469,831 formulierte Vergleichsbeispiel 6 ist in Bezug auf Lagerstabilität, Reaktivität, Blasenbildung sowie den mechanischen Eigenschaften den Beispielen 1–4 ebenbürtig; allerdings gibt es schon während dem Aushärten und auch noch lange danach einen deutlich wahrnehmbaren, störenden Geruch ab. Das ganz ohne Polyaldimin formulierte Vergleichsbeispiel 7 schliesslich ist wohl geruchsfrei, zeigt aber eine ungenügende Reaktivität (langsame Hautbildungszeit) und eine starke Tendenz zur Blasenbildung.

### Beispiele 8–9 (erfindungsgemäss) und Beispiel 10 (Vergleich)

Gleich wie in Beispiel 1 beschrieben wurden Zusammensetzungen aus verschiedenen Polyurethanprepolymeren und Polyaldimininen hergestellt und geprüft (verwendetes  $\text{NH}_2/\text{NCO}$ -Verhältnis = 0.7/1.0).

- 5 Die dabei eingesetzten Polyurethanprepolymere und Polyaldimine sowie die Ergebnisse der Prüfungen sind in der Tabelle 2 aufgeführt.

**Tabelle 2**

<b>Beispiel</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10 Vergleich</b>
Polyurethanprepolymer	PP2	PP2	PP2
Polyaldimin	PA5	PA6	PA10
Viskosität vor Lagerung (Pa·s)	32	36	34
Viskosität nach Lagerung (Pa·s)	37	43	38
Hautbildungszeit (Min.)	40	50	40
Blasenbildung	keine	keine	keine
Zugfestigkeit (MPa)	9.1	3.0*	7.5
Bruchdehnung (%)	1300	>1300	1300
E-Modul 0.5–5% (MPa)	3.6	0.8	4.5
Geruch bei Applikation	keiner	keiner	stark
Geruch nach 7 Tagen	keiner	keiner	stark

\* Wert bei max. Dehnung (1300%)

- Die Ergebnisse zeigen, dass die erfindungsgemässen Zusammen-
- 10 setzungen der Beispiele 8–9 lagerstabil sind, eine gute Reaktivität (Hautbildungszeit) aufweisen und blasenfrei aushärten. Sie geben dabei weder bei der Applikation noch später einen störenden Geruch ab und verfügen im ausgehärteten Zustand über gute mechanische Eigenschaften. Letztere hängen stark vom verwendeten Polyaldimin (bzw. dem diesem
- 15 zugrundeliegenden Polyamin) ab, wie die Unterschiede zwischen den beiden Beispielen deutlich zeigen. Das nach US 4,469,831 formulierte Vergleichsbeispiel 10 ist in Bezug auf Lagerstabilität, Reaktivität, Blasenbildung sowie den mechanischen Eigenschaften ebenbürtig; allerdings gibt es schon

während dem Aushärten und auch noch lange danach einen deutlich wahrnehmbaren, störenden Geruch ab.

### Beispiele 11–12 (erfindungsgemäss) und Beispiel 13 (Vergleich)

- 5 Gleich wie in Beispiel 1 beschrieben wurden Zusammensetzungen aus verschiedenen Polyurethanprepolymeren und Polyaldiminen hergestellt und geprüft (verwendetes  $\text{NH}_2/\text{NCO}$ -Verhältnis = 0.5/1.0).

**Tabelle 3**

<b>Beispiel</b>	<b>11</b>	<b>12</b>	<b>13 Vergleich</b>
Polyurethanprepolymer	PP3	PP3	PP3
Polyaldimin	PA7	PA5	PA9
Viskosität vor Lagerung (Pa·s)	31	38	40
Viskosität nach Lagerung (Pa·s)	37	44	44
Hautbildungszeit (Min.)	100	85	80
Blasenbildung	keine	keine	keine
Zugfestigkeit (MPa)	6.2	7.6	7.5
Bruchdehnung (%)	860	900	700
E-Modul 0.5–5% (MPa)	1.7	5.0	2.4
Geruch bei Applikation	keiner	keiner	stark
Geruch nach 7 Tagen	keiner	keiner	stark

- 10 Die dabei eingesetzten Polyurethanprepolymere und Polyaldimine sowie die Ergebnisse der Prüfungen sind in der Tabelle 3 aufgeführt.

- Die Ergebnisse zeigen, dass die erfindungsgemässen Zusammensetzungen der Beispiele 11–12 lagerstabil sind, eine gute Reaktivität (Hautbildungszeit) aufweisen und blasenfrei aushärten. Sie geben dabei weder  
 15 bei der Applikation noch später einen störenden Geruch ab und verfügen im ausgehärteten Zustand über gute mechanische Eigenschaften. Letztere variieren mit dem verwendeten Polyaldimin (bzw. dem diesem zugrundeliegenden Polyamin), was bei einem Vergleich der Prüfwerte für die beiden Beispiele deutlich wird. Das nach US 4,469,831 formulierte Ver-

gleichsbeispiel 13 ist in Bezug auf Lagerstabilität, Reaktivität, Blasenbildung sowie den mechanischen Eigenschaften ebenbürtig; allerdings gibt es schon während dem Aushärten und auch noch lange danach einen deutlich wahrnehmbaren, störenden Geruch ab.

5

#### **Beispiel 14 (erfindungsgemäss) und Beispiel 15 (Vergleich)**

Gleich wie in Beispiel 1 beschrieben wurden Zusammensetzungen aus verschiedenen Polyurethanprepolymeren und Polyaldimininen hergestellt und geprüft (verwendetes  $\text{NH}_2/\text{NCO}$ -Verhältnis = 0.9/1.0). Die dabei eingesetzten

10 Polyurethanprepolymere und Polyaldimine sowie die Ergebnisse der Prüfungen sind in der Tabelle 4 aufgeführt.

**Tabelle 4**

<b>Beispiel</b>	<b>14</b>	<b>15 Vergleich</b>
Polyurethanprepolymer	PP4	PP4
Polyaldimin	PA4	PA10
Viskosität vor Lagerung (Pa·s)	37	38
Viskosität nach Lagerung (Pa·s)	42	41
Hautbildungszeit (Min.)	240	220
Blasenbildung	keine	keine
Geruch nach Applikation	keiner	stark
Geruch nach 7 Tagen	keiner	stark

Die Ergebnisse zeigen, dass die erfindungsgemässen Zusammen-

15 setzung des Beispiels 14 lagerstabil ist, eine gute Reaktivität (Hautbildungszeit) aufweist und blasenfrei aushärtet. Sie gibt dabei weder bei der Applikation noch später einen störenden Geruch ab. Das nach US 4,469,831 formulierte Vergleichsbeispiel 15 ist in Bezug auf Lagerstabilität, Reaktivität und Blasenbildung ebenbürtig; allerdings gibt es während und nach

20 dem Aushärten einen deutlich wahrnehmbaren, störenden Geruch ab.

### Patentansprüche

1. Zusammensetzung umfassend

mindestens ein Polyurethanprepolymer **A** mit Isocyanatendgruppen, hergestellt aus mindestens einem Polyisocyanat und mindestens einem Polyol;

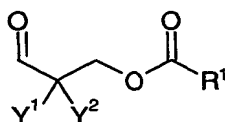
und

mindestens ein Polyaldimin **B**, welches erhältlich ist aus

mindestens einem Polyamin **C** mit aliphatischen primären Aminogruppen

und

mindestens einem Aldehyd **D** der Formel



wobei Y<sup>1</sup> und Y<sup>2</sup> entweder

unabhängig voneinander für eine Alkyl-, Aryl oder Arylalkylgruppe stehen, welche gegebenenfalls jeweils substituiert sein können, gegebenenfalls jeweils Heteroatome enthalten können und gegebenenfalls jeweils ungesättigte Anteile enthalten können,

oder Y<sup>1</sup> und Y<sup>2</sup>

miteinander zu einem carbocyclischen oder heterocyclischen Ring verbunden sind, welcher eine Ringgröße zwischen 5 und 8, bevorzugt 6, Atomen, und gegebenenfalls eine oder zwei einfach ungesättigte Bindungen aufweist;

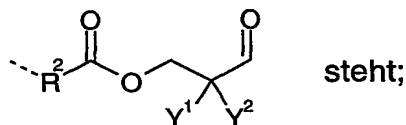


und

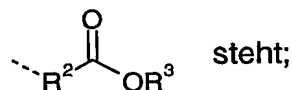
$R^1$  entweder

für eine lineare oder verzweigte Alkylkette mit 11 bis 30 C-Atomen, gegebenenfalls mit mindestens einem Heteroatom, insbesondere mit mindestens einem Ether-Sauerstoff, oder für eine einfach oder mehrfach ungesättigte lineare oder verzweigte Kohlenwasserstoffkette mit 11 bis 30 C-Atomen steht;

oder für



oder für



wobei  $R^2$  für eine lineare oder verzweigte oder cyclische Alkylkette mit 2 bis 16 C-Atomen, gegebenenfalls mit mindestens einem Heteroatom, insbesondere mit mindestens einem Ether-Sauerstoff, oder für eine einfach oder mehrfach ungesättigte lineare oder verzweigte oder cyclische Kohlenwasserstoffkette mit 2 bis 16 C-Atomen steht,

$R^3$  für eine lineare oder verzweigte Alkylkette mit 1 bis 8 C-Atomen steht.

2. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyurethanprepolymer A einen Gehalt an freien Isocyanatgruppen von 0.1 bis 15 Gewichts-%, bevorzugt 0.5 – 5 Gewichts-%, bezogen auf das gesamte Polyurethanprepolymer, aufweist.

3. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyisocyanat für die Herstellung des Polyurethanprepolymers **A** ein Diisocyanat ist, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe von MDI, TDI, HDI und IPDI.
- 5 4. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyol für die Herstellung des Polyurethanprepolymers **A** eine mittlere OH-Funktionalität von 1.6 bis 3 aufweist.
- 10 5. Zusammensetzung gemäss Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyol ein Polyoxyalkylenpolyol ist, insbesondere mit einem Ungesättigtheitsgrad  $<0.02$  mEq/g und einem Molekulargewicht  $M_n$  von 1'000 – 30'000 g/mol.
- 15 6. Zusammensetzung gemäss Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyol ein mittels DMC-Katalyse hergestelltes Polyol ist.
- 20 7. Zusammensetzung gemäss Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyol ein Polyoxyalkylenpolyol ist, insbesondere mit einem Molekulargewicht  $M_n$  von 400 – 8'000 g/mol.
- 25 8. Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 4 – 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyol ein Polyoxypropylenpolyol oder ein EO-endcapped Polyoxypropylenpolyol ist.
9. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass für die Herstellung des Polyaldimins **B** der Aldehyd **D** stöchiometrisch oder im stöchiometrischen Überschuss in Bezug auf die primären Aminogruppen des Polyamins **C** eingesetzt wird.
- 30 10. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyurethanprepolymer **A** und das

Polyaldimin **B** im Verhältnis von 0.1 – 1.1 Equivalent Aldimingruppen pro Equivalent Isocyanatgruppen vorliegen.

11. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyamin **C** mit aliphatischen primären Aminogruppen ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 1,6-Hexamethylendiamin, MPMD, DAMP, 2,2,4- und 2,4,4-Trimethylhexamethylendiamin, 4-Aminomethyl-1,8-octandiamin, IPDA, 1,3- und 1,4-Xylylendiamin, 1,3- und 1,4-Bis-(aminomethyl)cyclohexan, Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan, Bis-(4-amino-3-methylcyclohexyl)-methan, 3(4),8(9)-Bis-(aminomethyl)-tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decan, 1,2-, 1,3- und 1,4-Diaminocyclohexan, Polyoxyalkylen-Polyamine mit theoretisch zwei oder drei Aminogruppen, insbesondere Jeffamine<sup>®</sup> EDR-148, Jeffamine<sup>®</sup> D-230, Jeffamine<sup>®</sup> D-400 und Jeffamine<sup>®</sup> T-403, sowie insbesondere Mischungen von zwei oder mehr der vorgenannten Polyamine.
12. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der für die Herstellung des Polyaldimins **B** verwendete Aldehyd **D** durch eine Veresterungsreaktion eines  $\beta$ -Hydroxyaldehyds mit einer Carbonsäure erhältlich ist, insbesondere ohne Verwendung eines Lösemittels, wobei der  $\beta$ -Hydroxyaldehyd, gegebenenfalls in situ, aus Formaldehyd, beziehungsweise Paraformaldehyd oder einer oligomeren Form von Formaldehyd, und einem zweiten Aldehyd hergestellt wird, wobei dieser zweite Aldehyd ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Isobutyraldehyd, 2-Methylbutyraldehyd, 2-Ethylbutyraldehyd, 2-Methylvaleraldehyd, 2-Ethylcapronaldehyd, Cyclopentan-carboxaldehyd, Cyclohexancarboxaldehyd, 1,2,3,6-Tetrahydrobenzaldehyd, 2-Methyl-3-phenylpropionaldehyd, 2-Phenylpropionaldehyd, Diphenylacetaldehyd, bevorzugt Isobutyraldehyd.
13. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der für die Herstellung des Polyaldimins **B** verwendete Aldehyd **D** durch eine Veresterungsreaktion von 3-Hydroxy-

pivalaldehyd, welcher gegebenenfalls in situ aus Formaldehyd, beziehungsweise Paraformaldehyd, und Isobutyraldehyd hergestellt wird, mit einer Carbonsäure, insbesondere ohne Verwendung eines Lösemittels, erhältlich ist.

5

14. Zusammensetzung gemäss Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die für die Herstellung des Aldehyds **D** verwendete Carbonsäure ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure, 10 Bernsteinsäure, Adipinsäure, Azelainsäure und Sebacinsäure.
15. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass  $Y^1 = Y^2 = \text{Methyl}$  darstellt.
- 15 16. Verfahren zur Herstellung der Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 – 15, umfassend einen Schritt der Herstellung eines Polyaldimins durch Umsetzung eines Aldehyds mit einem Amin.
- 20 17. Verfahren zur Herstellung der Zusammensetzung gemäss Anspruch 16, umfassend zusätzlich einen Schritt der Herstellung eines Aldehyds **D** aus einer Carbonsäure und einem  $\beta$ -Hydroxyaldehyd, insbesondere ohne Verwendung eines Lösemittels, wobei der  $\beta$ -Hydroxyaldehyd, gegebenenfalls in situ, aus Formaldehyd, beziehungsweise Paraformaldehyd oder einer oligomeren Form von Formaldehyd, und 25 einem zweiten Aldehyd hergestellt wird.
- 30 18. Verfahren zur Herstellung der Zusammensetzung gemäss Anspruch 16, umfassend zusätzlich einen Schritt der Herstellung eines Aldehyds **D** aus einer Carbonsäure und 3-Hydroxypivalaldehyd und Isobutyraldehyd, insbesondere ohne Verwendung eines Lösemittels, wobei 3-Hydroxypivalaldehyd, gegebenenfalls in situ, aus Formaldehyd, beziehungsweise Paraformaldehyd, hergestellt wird.

19. Verwendung der Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 – 15 als Klebstoff, Dichtstoff, Beschichtung oder Belag.
20. Anordnung, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Zusammensetzung  
5 nach einem der Ansprüche 1 – 15 enthält.
21. Artikel, dessen Oberfläche zumindest partiell mit einer Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 – 15 kontaktiert worden ist.
- 10 22. Verfahren zum Verkleben, dadurch gekennzeichnet, dass es einen Schritt des Kontaktierens mit einer Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 – 15 umfasst.
- 15 23. Verfahren zum Abdichten, dadurch gekennzeichnet, dass es einen Schritt des Kontaktierens mit einer Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 – 15 umfasst.
- 20 24. Verfahren zum Beschichten, dadurch gekennzeichnet, dass es einen Schritt des Kontaktierens mit einer Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 – 15 umfasst.
- 25 25. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 22 – 24, dadurch gekennzeichnet, dass es einen zusätzlichen Schritt des Aushärtens an der Luft umfasst.
- 30 26. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 22 – 25, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich einen Schritt des Kontaktierens mit einer wasserhaltigen Komponente oder eine Beimischung derselben umfasst.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/03/08083

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G18/10 C08G18/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 254 177 A (BASF) 27 January 1988 (1988-01-27) cited in the application page 3, line 9 - page 5, line 48; claims 1-10; examples	1
A	DE 33 06 373 A (BASF) 30 August 1984 (1984-08-30) page 2, line 1 - page 3, line 3 page 6, line 30 - page 9, line 24; claims 1,3; example 1 & US 4 469 831 A 4 September 1984 (1984-09-04) cited in the application	1
A	EP 0 469 751 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS) 5 February 1992 (1992-02-05) page 3, line 5 - page 4, line 38; claims 1-5; example 1	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&amp;\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 October 2003

Date of mailing of the international search report

05/11/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bourgonje, A

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/03/08083

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0254177	A	27-01-1988	DE 3624924 A1	28-01-1988
			EP 0254177 A2	27-01-1988
			US 4853454 A	01-08-1989
DE 3306373	A	30-08-1984	DE 3306373 A1	30-08-1984
			CA 1205249 A1	27-05-1986
			US 4469831 A	04-09-1984
US 4469831	A	04-09-1984	DE 3133769 A1	10-03-1983
			DE 3306373 A1	30-08-1984
			CA 1205249 A1	27-05-1986
EP 0469751	A	05-02-1992	DE 69109762 D1	22-06-1995
			DE 69109762 T2	21-12-1995
			EP 0469751 A1	05-02-1992
			JP 3107412 B2	06-11-2000
			JP 4226522 A	17-08-1992
			JP 3207216 B2	10-09-2001
			JP 4279620 A	05-10-1992
			KR 9706961 B1	01-05-1997
			US 5087661 A	11-02-1992

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/08083

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C08G18/10 C08G18/48

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 254 177 A (BASF) 27. Januar 1988 (1988-01-27) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Zeile 9 - Seite 5, Zeile 48; Ansprüche 1-10; Beispiele	1
A	DE 33 06 373 A (BASF) 30. August 1984 (1984-08-30) Seite 2, Zeile 1 - Seite 3, Zeile 3 Seite 6, Zeile 30 - Seite 9, Zeile 24; Ansprüche 1,3; Beispiel 1 & US 4 469 831 A 4. September 1984 (1984-09-04) in der Anmeldung erwähnt	1
A	EP 0 469 751 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS) 5. Februar 1992 (1992-02-05) Seite 3, Zeile 5 - Seite 4, Zeile 38; Ansprüche 1-5; Beispiel 1	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

28. Oktober 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

05/11/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bourgonje, A



## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationaler Aktenzeichen

PCT/EV/83/08083

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0254177 A	27-01-1988	DE 3624924 A1	28-01-1988
		EP 0254177 A2	27-01-1988
		US 4853454 A	01-08-1989
DE 3306373 A	30-08-1984	DE 3306373 A1	30-08-1984
		CA 1205249 A1	27-05-1986
		US 4469831 A	04-09-1984
US 4469831 A	04-09-1984	DE 3133769 A1	10-03-1983
		DE 3306373 A1	30-08-1984
		CA 1205249 A1	27-05-1986
EP 0469751 A	05-02-1992	DE 69109762 D1	22-06-1995
		DE 69109762 T2	21-12-1995
		EP 0469751 A1	05-02-1992
		JP 3107412 B2	06-11-2000
		JP 4226522 A	17-08-1992
		JP 3207216 B2	10-09-2001
		JP 4279620 A	05-10-1992
		KR 9706961 B1	01-05-1997
		US 5087661 A	11-02-1992

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**